

УДК 66.061.3; 582.29

ПРЕВРАЩЕНИЯ ВАНИЛИНА В СРЕДЕ СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ПРОПАНОЛА-2

©2020 г. А. Д. Ивахнов*, И. С. Шаврина, Д. С. Косяков,
И. О. Думанский

*Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,
Лаборатория экоаналитических исследований. Центр коллективного пользования научным
оборудованием «Арктика». г. Архангельск, Россия*

*ivahnov-tema@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.08.2020 г. Прошла рецензирование 20.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Исследованы последовательность образования продуктов и кинетические закономерности превращения ванилина в среде пропанола-2 при различных температурах и длительности процесса в статическом режиме. Продукты превращения ванилина определяли методом газовой хроматографии—масс-спектрометрии. При высокой степени превращения ванилина (до 100 %) образуется относительно небольшое количество соединений, основными из которых являются замещенные фенолы и их производные, такие как ванилиновый спирт и его изопропиловый эфир, гваякол (2-метоксифенол), (4-метил-2-метоксифенол) и гомокатехол (3,4-дигидрокситолуол). Предложена схема взаимных превращений промежуточных соединений.

К л ю ч е в ы е с л о в а: пропанол-2, ванилин, сверхкритические условия, фенолы, газовая хроматография.

ВВЕДЕНИЕ

Российская Федерация занимает одно из лидирующих мест по запасам и добыче нефти. По оценке British Petroleum запасы нефтехимического сырья в России составляют 14 млрд т при ежегодной добыче 547 млн т [1]. Значительная часть нефтяного сырья используется для получения ценных продуктов нефтехимии, в том числе ароматических и фенольных соединений. Реальной альтернативой продуктам нефтепереработки в качестве сырья для производства низкомолекулярных ароматических соединений может быть биомасса и отходы ее переработки [2]. Одним из продуктов сульфит-целлюлозного производства являются растворимые в воде лигносульфонаты (ЛС) натрия и аммония, которые представляют собой сульфированный и сильно деструктурированный древесный лигнин [3] и являются коммерчески доступными продуктами. Сложность структуры и разнообразие реакционноспособных групп в составе ЛС определяют пути и механизмы их превращений в низкомолекулярные ароматические соединения. Один из наиболее отработанных и внедренных в производство процессов — получение из лигносульфонатов ванилина (4-гидрокси-3-метоксибензальдегида). Сущность метода заключается в окислении лигносульфонатов кислородом воздуха или техническим кислородом в сильнощелочном водном растворе в присутствии солей меди(II) при 120—160 °С [4]. На этом процессе основано до

25 % мирового производства ванилина. Около 75 % вырабатываемого ванилина имеет нефтехимическое происхождение. Коммерчески доступный гваякол — один из продуктов нефтехимии — основное сырье при производстве ванилина.

В условиях возможного исчерпания углеводородного сырья актуальной является задача поиска путей получения низкомолекулярных ароматических и фенольных соединений из продуктов превращения компонентов биомассы [5]. Одним из источников фенольных соединений может являться ванилин. Процесс получения фенольных соединений из ванилина включает реакции восстановления карбонильной группы, деметилирования и дегидроксиметилирования. Как правило, восстановление карбонильной группы может быть достигнуто при использовании комплексных гидридов — алюмогидрида лития и борогидрида натрия. Однако, гидриды не находят промышленного применения, т.к. относительно дороги и требуют аккуратного обращения. Избирательное восстановление карбонильных соединений до спиртов в присутствии алкоголятов алюминия известно как восстановление по Меервейну—Понндорфу—Верлею (МПВ). Этим методом алифатические и ароматические альдегиды восстанавливаются в соответствующие спирты с удовлетворительными выходами. Применение классической реакции МПВ характеризуется низкой скоростью процесса, связанной с низкой активностью изопропилата алюминия — традиционного катализатора для данного процесса. Решением проблемы является применение в качестве восстановителей спиртов в сверхкритическом (СК) состоянии, в особенности сверхкритического пропанола-2 [6—9]. Пропанол-2 характеризуется умеренными критическими параметрами ($T_{кр} = 508 \text{ К}$, $P_{кр} = 5,4 \text{ МПа}$, $\rho_{кр} = 0,27 \text{ г/см}^3$) и может быть использован в СК-состоянии с применением стандартной аппаратуры. Даймон и др. сообщили о возможности восстановления ненасыщенных альдегидов под действием сверхкритического пропанола-2 [10]. Особенность процесса — селективное восстановление альдегидной группы при сохранении двойных углерод-углеродных связей в структуре продуктов. Выход целевых непредельных спиртов достигал 80 %. Губин [7] с сотр. показал, что бензальдегид легко восстанавливается до бензилового спирта в среде сверхкритического пропанола-2 в отсутствие катализаторов Льюиса. Однако в сопряженных системах данный процесс может быть осложнен вторичными реакциями. Основной процесс восстановления карбонильной группы протекает, как показал Камитанака с сотр. [11], с образованием промежуточного шестичленного циклического комплекса и является бимолекулярной реакцией.

В литературе главным образом описаны каталитические процессы превращения фенольных соединений, проводимые в среде СК-этанола [12, 13], либо субкритической воды [14, 15]. С точки зрения понимания процессов, протекающих при ожигении лигнина в сверхкритическом пропаноле-2 [16, 17] в отсутствие катализаторов, особый интерес представляет изучение восстановления ванилина, как одного из модельных соединений структурного звена лигнина.

Цель данной работы — изучение состава продуктов восстановления ванилина в среде суб- и сверхкритического пропанола-2 и закономерностей его изменения во времени при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процессы восстановления ванилина суб- и сверхкритическим пропанолом-2 проводили в автоклавах из нержавеющей стали SS 304 (объем 5 мл, внутренний

диаметр и длина 9 и 80 мм, соответственно). Раствор ванилина в пропанол-2 с концентрацией 1 г/л (6,6 ммоль/л) помещали в автоклав в количестве 2,25 мл, что соответствовало плотности среды 0,35 г/мл при полном испарении. Развиваемое в системе давление было оценено косвенным путем с помощью эксперимента в автоклаве объемом 1 л, снабженного аттестованным манометром. При проведении эксперимента при 473 К пропанол-2 находился в состоянии жидкости в равновесии с паром при давлении 4 МПа, а при 573 и 673 К — в СК-состоянии с плотностью 0,35 г/мл при давлении 12 и 19 МПа, соответственно.

После продувки автоклавов азотом для вытеснения воздуха, их герметизировали и нагревали до требуемой температуры за 15 мин. По истечении 0—180 мин (с интервалом 30 мин) от момента установления заданной температуры автоклавы последовательно извлекали из нагревающего устройства и мгновенно охлаждали до комнатной температуры проточной водой. Время нагрева в расчетах и обсуждениях не учитывается. Для каждого из условий проведения процесса осуществляли по три параллельных эксперимента, результаты которых усредняли. Отклонение контролируемых параметров в параллельных экспериментах не превышало 5 отн. %.

Мольное отношение ванилин : пропанол-2 составляло 1 : 2000, т.е. пропанол-2 присутствовал в реакционной смеси в большом избытке. Это соответствовало условиям применения метода изоляции Оствальда и позволяло не учитывать изменение концентрации пропанола-2 при кинетическом описании процесса, хотя скорость процесса должна зависеть от концентрации как ванилина, так и пропанола-2.

Изучение компонентного состава образующихся продуктов и определение ванилина в полученных образцах проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием с использованием системы Exactive GC (Thermo Scientific, США) с масс-анализатором высокого разрешения на основе орбитальной ионной ловушки и ионизацией электронным ударом. Хроматографическое разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке TG-5SilMS, 30 м × 0,25 мм, с толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм (Thermo Scientific, США). Температура устройства ввода — 280 °С, газ-носитель — гелий (99,9999 %). Скорость потока газа-носителя через колонку — 1,2 мл/мин. Ввод образца с делением потока 1 : 10. Начальная температура термостата 50 °С, последующий подъем температуры осуществляли со скоростью 7 °С/мин до 300 °С. Время анализа — 45 мин. Температура ионного источника 200 °С. Режим работы масс-анализатора — сканирование полного спектра в диапазоне m/z 45—500 со спектральным разрешением 30000 (M/ΔM) и частотой 12 Гц.

Сбор и обработку данных осуществляли при помощи программного обеспечения Xcalibur и TraceFinder (Thermo Scientific, США). Идентификацию соединений проводили на основании сравнения величин молекулярных ионов m/z , погрешность определения которых не превышала 3 ppm, и точных значений молекулярных масс, вычисленных по брутто-формулам, а также с использованием библиотеки масс-спектров NIST-14. Содержание ванилина в растворах было вычислено методом внешнего стандарта с использованием градуировочных зависимостей. Относительное изменение концентраций продуктов превращений ванилина вычислялись на основе площадей соответствующих хроматографических пиков, определяемых по общему ионному току и линейно зависящих от концентрации в широком диапазоне, охватывающем 5—6 порядков для используемого типа хромато-масс-спектрометра [18, 19]. Данный подход позволяет

количественно сравнивать концентрации конкретного вещества в различных пробах, однако не позволяет сравнивать содержания различных веществ из-за различий в факторах отклика масс-спектрометрического детектора.

На основании количественного определения ванилина рассчитывали его степень превращения как отношение количества прореагировавшего вещества к исходному, выраженное в процентах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты восстановления ванилина в среде суб- и сверхкритического пропанола-2

Состав продуктов превращения ванилина в среде пропанола-2 изменяется с ростом температуры. Процесс начинает развиваться уже при температуре ниже критической. Так, при выдерживании ванилина в смеси с пропанолом-2 при 473 К в течение 30 мин наблюдается образование пяти основных продуктов, представленных в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что в реакционной смеси обнаруживаются не только продукты восстановления — ванилиновый спирт и креозол (4-метил-2-метоксифенол), но и продукты изопропилирования промежуточных соединений (изопропиловый эфир ванилинового спирта) и окисления ванилина (ванилиновая кислота и изопропиловый эфир ванилиновой кислоты). Процесс окисления ванилина, приводящий к образованию ванилиновой кислоты — продукта окисления альдегидной группы ванилина, в восстановительной среде маловероятен. Логично предположить развитие процесса диспропорционирования ванилина на ванилиновую кислоту и ванилиновый спирт с обратимым изопропилированием последнего. Обнаружение в составе продуктов превращений ванилина 2-метоксифенола (гваякола) может быть объяснено развитием процесса декарбоксилирования ванилиновой кислоты. Гваякол может образоваться как из ванилиновой кислоты в ходе реакции

Таблица 1

Зависимость состава продуктов превращения ванилина в субкритическом пропанол-2 при 473 К от продолжительности реакции

Время выхода, мин	Соединение	Площадь пика · 10 ^{-6*}				
		30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	180 мин
9,12	Гваякол	4,3	5,5	5,7	4,5	4,0
11,30	Креозол (4-метил-2-метоксифенол)	5,5	9,2	9,9	9,8	10,0
15,31	Ванилин	5625,5	4829,0	4234,0	3871,2	2924,5
16,22	Ванилиновый спирт	16,6	—**	—	—	—
17,22	Изопропиловый эфир ванилинового спирта	10,8	5,5	3,2	4,5	9,4
19,07	Изопропиловый эфир ванилиновой кислоты	1,4	10,3	8,3	9,9	17,2
Степень превращения ванилина, %		10,6	19,1	27,0	34,8	50,4

* Площадь пика данного соединения на хроматограмме.

** Не обнаружено.

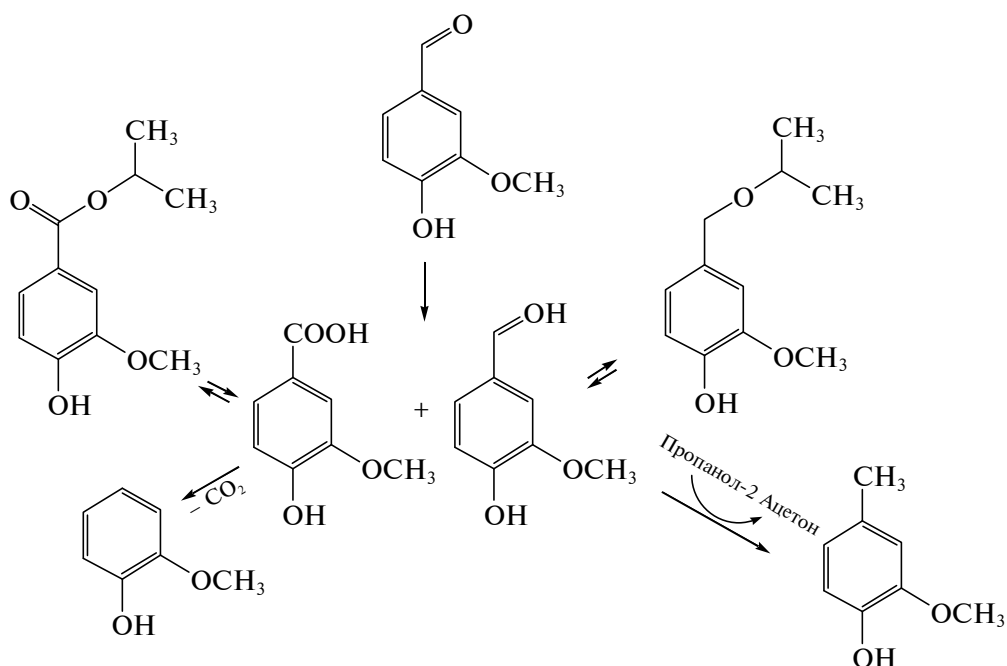


Рис. 1. Схема превращений ванилина в субкритическом пропанол-2 при 473 К

декарбоксиирования, так и из *n*-креозола путем деметилирования. Предпочтительным выглядит первый путь образования гваякола, что связано с легкостью декарбоксиирования ароматических кислот при повышенных температурах [20]. Для подтверждения данного предположения, были выполнены обработки ванилиновой кислоты в аналогичных условиях. Основным продуктом реакции явился гваякол. На основании анализа полученных результатов была предложена схема превращений ванилина в среде субкритического пропанол-2 (рис. 1).

В ходе проведения процесса восстановления ванилина при 573 К наблюдается резкое увеличение содержания гваякола и креозола при практически полном отсутствии ванилиновой кислоты (табл. 2). Большие относительные количества изопропилового эфира ванилинового спирта и *n*-креозола свидетельствуют об интенсификации процесса восстановления альдегидной группы в молекуле ванилина, причем ванилиновый спирт, как первичный продукт восстановления ванилина, накапливается в виде производного — изопропилового эфира.

Низкое содержание ванилиновой кислоты свидетельствует о протекании ее декарбоксиирования и возможных других превращений. Для выявления путей превращения ванилиновой кислоты также был осуществлен опыт по ее восстановлению в среде пропанол-2 при 573 К; состав продуктов приведен в табл. 3.

Основные продукты превращения ванилиновой кислоты в этих условиях — ее изопропиловый эфир и гваякол. Этерификация ванилиновой кислоты пропанол-2 является обычным результатом при обработке органических кислот сверхкритическими спиртами [21]. Основным направлением превращения ванилиновой кислоты является ее высокотемпературное декарбоксиирование, приводящее к образованию гваякола. Продукты восстановления (ванилин, ванилиновый спирт) в заметном количестве обнаружены не были, что свидетельствует о невозможности восстановления карбоксильной группы в данных условиях.

Таблица 2

Зависимость состава продуктов превращения ванилина в сверхкритическом пропаноле-2 при 573 К от продолжительности реакции

Время выхода, мин	Соединение	Площадь пика · 10 ^{-6*}				
		30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	180 мин
9,12	Гваякол	—	—	2,2	2,5	3,7
11,30	Креозол (4-метил-2-метоксифенол)	2,1	43,3	134,2	406,4	538,9
13,41	Изопропиловый эфир креозола	—**	—	—	2,0	2,0
15,29	Ванилин	3812,5	3710,0	3150,4	3060,3	1125,7
16,22	Ванилиновый спирт	3,3	7,7	5,9	6,7	7,9
17,21	Изопропиловый эфир ванилинового спирта	10,4	140,0	309,1	534,5	421,6
19,05	Изопропиловый эфир ванилиновой кислоты	12,7	16,4	19,5	24,7	8,7
Степень превращения ванилина, %		16,8	29,2	36,3	43,4	62,8

* Площадь пика данного соединения на хроматограмме.

** Не обнаружено.

Таблица 3

Зависимость состава продуктов превращения ванилиновой кислоты в сверхкритическом пропаноле-2 при 573 К от продолжительности реакции

Время выхода, мин	Соединение	Площадь пика · 10 ^{-6*}				
		30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	180 мин
9,12	Гваякол	8,91	24,7	56,4	129,1	150,1
18,15	Ванилиновая кислота	472	453	379,2	284,3	299
19,05	Изопропиловый эфир ванилиновой кислоты	11,3	20,8	50,9	65,1	68,6

*Площадь пика данного соединения на хроматограмме.

При восстановлении ванилина в среде сверхкритического пропанола-2 при 573 К значительная часть его превращается в ванилиновый спирт, что уменьшает образование ванилиновой кислоты и продукта ее декарбоксилирования — гваякола.

На основании анализа продуктов восстановления ванилина предложена схема процессов его превращений в среде пропанола-2 при 573 К (рис. 2).

При дальнейшем увеличении температуры до 673 К наблюдается развитие конденсации ацетона — продукта окисления пропанола-2 — в 1,3,5-триметилбензол (мезитилен) [22] (табл. 4).

Данный процесс (рис. 3) сопровождается образованием воды, которая, находясь в субкритическом состоянии, может вызывать гидролиз креозола до 2-гидрокси-4-метилфенола (рис. 4).

Как и при 573 К, восстановление ванилина при 673 К не приводит к значительному образованию гваякола, который может претерпевать вторичные

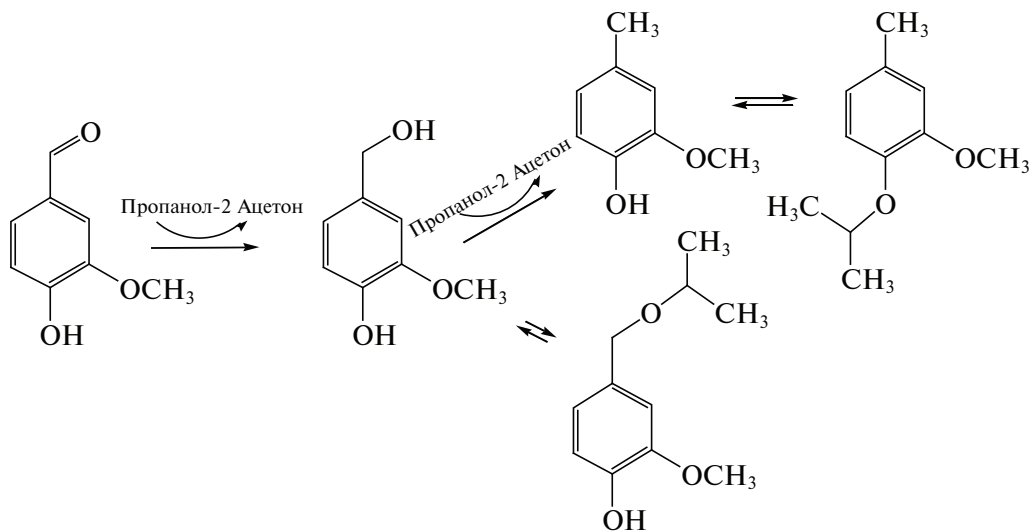


Рис. 2. Схема процессов превращения ванилина в сверхкритическом пропанол-2 при 573 К

Таблица 4

Зависимость состава продуктов превращения ванилина кислоты в сверхкритическом пропанол-2 при 673 К от продолжительности реакции

Время выхода, мин	Соединение	Площадь пика · 10 ^{-6*}				
		30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	180 мин
6,62	1,3,5-Триметилбензол (мезитилен)	19,9	0,8	9,7	3,2	12,3
8,89	<i>n</i> -Крезол	—	3,15	37,4	31,0	202,5
9,12	Гваякол	—	—	2,2	2,5	3,7
10,45	2,4-Диметилфенол	—	1,2	9,0	3,7	15,9
11,30	Крезол (4-метил-2-метоксифенол)	1598	2533,5	1950	1413,3	623,3
0,25	Гомокатехол (3,4-диметокситолуол)	—	3,6	5,1	3,1	3,36
13,20	2-Гидрокси-4-метилфенол	—	1,5	97,5	106,5	207,5
13,49	Изопропиловый эфир крезола	—	3,0	4,7	4,9	-
14,07	Тимол (2-метил-5-изопропил-фенол)	—	1,1	8,1	3,3	37,1
15,31	Ванилин	514,8	3,5	—	—	—
16,22	Ванилиновый спирт	9,2	—	—	—	—
17,22	Изопропиловый эфир ванилинового спирта	321,2	1,8	—	—	—
19,07	Изопропиловый эфир ванилиновой кислоты	1,4	—**	—	—	—
Степень превращения ванилина, %		16,8	29,2	36,3	43,4	62,8

* Площадь пика данного соединения на хроматограмме.

** Не обнаружено.

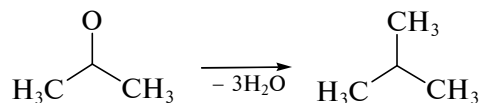


Рис. 3. Схема образования мезитилена

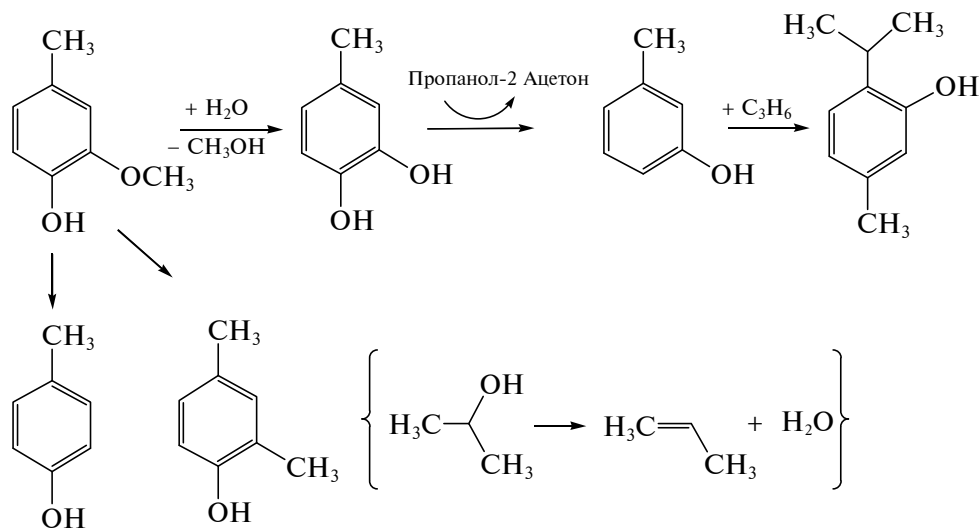


Рис. 4. Схема вторичных превращений *p*-креозола

высокотемпературные превращения, что подтверждается снижением его выхода с течением времени. Среди продуктов превращения в небольших количествах был обнаружен тимол. Таким образом, основным отличием процесса восстановления ванилина сверхкритическим пропанолом-2 при 673 К являются вторичные превращения *p*-креозола, схема которых приведена на рис. 4.

Кинетические закономерности восстановления ванилина в среде суб- и сверхкритического пропанола-2

Данные об изменении концентрации ванилина в течение 30–180 мин при температурах восстановления ниже (473 К) и выше критической точки пропанола-2 (573 и 673 К) приведены в табл. 5. Они хорошо описываются кинетическим уравнением реакции первого порядка:

$$\ln(C_0/C) = k\tau, \quad (1)$$

где τ — время реакции, мин; C_0 — концентрация ванилина в момент времени $\tau = 0$, мг/л; C — концентрация ванилина в момент времени τ , мг/л; k — константа скорости реакции, мин^{-1} . Об этом свидетельствуют зависимости, представленные на рис. 5.

Из полученных кинетических данных следует, что в окрестностях критической точки ($T/T_{\text{кр}} = 0,93\text{--}1,12$) пропанол-2 одинаково интенсивно восстанавливает ванилин; различие констант скорости реакции не превышает 10 %, а выбор условий восстановления может быть проведен на основании анализа продуктов превращения ванилина.

Таблица 5

Кинетические параметры процесса восстановления ванилина*

T, К	Концентрация ванилина, мг/л							Константа скорости k ($\cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$)
	0 мин	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	150 мин	180 мин	
473	705	620	570	515	440	340	310	4,4
573	565	470	400	360	320	255	210	5,3
673	773	90	1	0	0	0	0	110,8

* Отклонение в трех параллельных экспериментах не превышало 5 отн. %.

Увеличение температуры закономерно приводит к росту константы скорости превращения ванилина. Влияние температуры на величину константы скорости в небольшом интервале температур обычно описывается уравнением Аррениуса:

$$k = A \exp(-E_a/RT). \quad (2)$$

В изученном интервале температур 473—673 К линейная зависимость в координатах уравнения Аррениуса « $\ln k = 1/T$ » отсутствует, что может указывать на смену лимитирующей стадии процесса. В интервале температур 473—573 К величина E_a , определенная как

$$E_a = \frac{R \cdot \ln \left(\frac{k_1}{k_2} \right)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}, \quad (3)$$

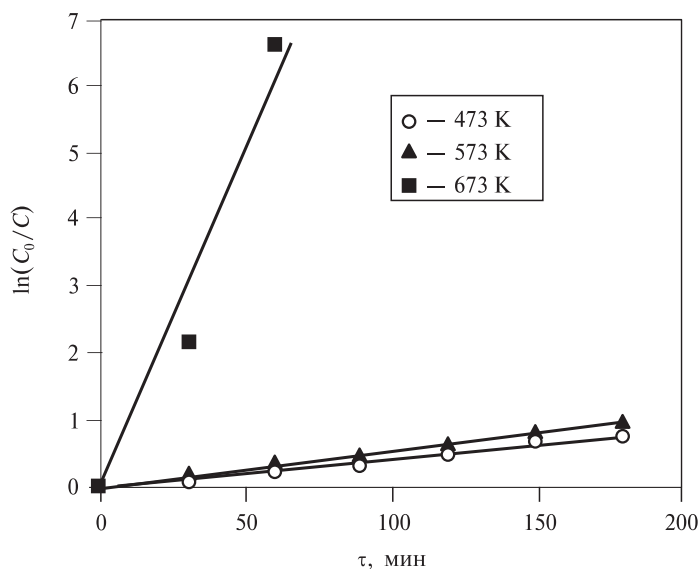


Рис. 5. Кинетические зависимости превращения ванилина в среде пропанола-2 при 473, 573 и 673 К в координатах уравнения реакции 1-го порядка

составляет 4 кДж/моль, а при увеличении температуры в интервале 573—673 К — 97,5 кДж/моль.

ВЫВОДЫ

1. В процессе восстановления ванилина в среде суб- и сверхкритического пропанола-2 в качестве основных продуктов образуются ванилиновый спирт и его изопропиловый эфир, гваякол, креозол (4-метил-2-метоксифенол) и гомокатехол (3,4-диметокитолуол).

2. Превращение в субкритическом пропаноле-2 (при 473 К) преимущественно протекает через диспропорционирование ванилина с образованием ванилиновой кислоты и ванилинового спирта. При декарбоксилировании ванилиновой кислоты образуется гваякол.

3. При более высоких температурах (573—673 К) в сверхкритических условиях преимущественно образуется креозол (4-метил-2-метоксифенол), претерпевающий дальнейшее восстановление до *n*-крезола и 2-гидрокси-4-метилфенола.

4. В исследованном интервале температур степень превращения ванилина достигает 50—100 % при продолжительности процесса 180 мин.

5. Процесс имеет первый порядок по ванилину.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова в рамках гранта РФФИ № 18-73-10138.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гимади В., Амирагян А., Поминова И., Курдин А., Колобов О., Мартынюк А., Кутузова А., Колобанов С., Подлесная А., Звягинцева А. // Энергетический бюллетень. 2019. № 75. С. 28.
2. Lucia L. A. // Bioresources. 2008. Vol. 3. No 4. P. 981.
3. Ekeberg D., Gretland K. S., Gustafsson J., Braten S. M., Fredheim G. E. // Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 565. No 1. P. 121.
4. Borges da Silva E.A., Zabkova M., Araujo J.D., Cateto C.A., Barreiro M.F., Belgacem M.N., Rodrigues A.E. // Chemical Engineering Research and Design. 2009. Vol. 87. No 9. P. 1276.
5. Ghatak H. R. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. Vol. 15. No 8. P. 4042.
6. Меньшов В.И., Кирилец В.М., Плоский Е.Я., Тегай Ф., Губин С.П. // Известия Академии Наук СССР. Серия химическая. 1983. № 12. С. 2835.
7. Губин С.П. // Доклады Академии Наук СССР. 1995. № 345. С. 490.
8. Kamitanaka T., Ono Y., Morishima H., Hikida T., Matsuda T., Harada T. // J. of Supercritical Fluids. 2009. Vol. 49. P. 221.
9. Sominsky L., Rozental E., Gottlieb H., Gedanken A., Hoz S. // J. Org. Chem. 2004. Vol. 69. P. 1492.
10. Daimon A., Kamitanaka T., Kishida N., Matsuda T., Harada T. // J. of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 37. P. 215.
11. Kamitanaka T., Matsuda T., Harada T. // Tetrahedron. 2007. Vol. 63. P. 1429.
12. Lee J.-H., Lee I.-G., Jeon W., Ha J.-H., Lee K.-Y. // Catalysis Today. 2018. Vol. 316. P. 237.
13. Peng J., Chen P., Lou H., Zheng X. // Energy and Fuels. 2008. Vol. 22. No 5. P. 3489.
14. Khuwijitjaru P., Plernjit J., Suaylam B., Samuhaseneetoo S., Pongsawatmanit R., Adachi S. // The Canadian J. of Chem. Engineering. 2014. Vol. 92. No 5. P. 810.
15. Morales G., Athens G., Chmelka B.F., van Grieken R., Melero J.A. // J. of Catalysis. 2008. Vol. 254. No 2. P. 205.

16. *Ивахнов А.Д., Шаврина И.С., Косяков Д.С., Пиковской И.И., Думанский И.О.* // Журнал прикл. химии. 2020. Т. 93. Вып. 1. С. 111.
 17. *Petrocelli F.P., Klein M.T.* // Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1985. Vol. 24. No 4. P. 635.
 18. *Eliuk S., Makarov A.* // Annual Review of Analytical Chemistry. 2015. Vol. 8. P. 61.
 19. *Peterson A.C., Hauschild J.P., Quarmby S.T., Krumwiede D., Lange O., Lemke R.A.S., Grosse-Coosmann F., Horning S., Donohue T.J., Westphall M.S., Coon J.J., Griep-Raming J.* // Analytical Chemistry. 2014. Vol. 86. P. 10036.
 20. *Sykes P.* A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry. Pearson India. 2003. 428 p.
 21. *Alenezi R., Leeke G., Winterbottom J.M.* // Energy Conversion and Management. 2010. Vol. 51. No 5. P. 1055.
 22. *Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Богданов М.В.* // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2018. Т. 13. № 4. С. 14.
-
-

TRANSFORMATION OF VANILLIN IN SUB- AND SUPERCRITICAL PROPANOL-2

A.D. Ivakhnov*, I.S. Shavrina, D.S. Kosyakov, I.O. Dumanskii

*M.V. Lomonosov Northern (Arctic) Federal University, Laboratory for Ecoanalytical Research
Center for collective use of scientific equipment «Arctic», Arkhangelsk, Russia*

The sequence of product formation and kinetic regularities of vanillin transformation in propanol-2 medium at different temperatures and duration of the process in a static mode are investigated. The vanillin conversion products were determined using gas chromatography-mass-spectrometry method. At a high degree of vanillin conversion (up to 100 %), a relatively small number of compounds are formed, the main of which are substituted phenols and their derivatives, such as vanillyl alcohol and its isopropyl ether, guaiacol, creosol (2-methoxy-4-methylphenol), and homocatechol (3,4-dihydroxytoluene). A scheme of reciprocal transformations of intermediate compounds is proposed.

Key words: propanol-2, vanillin, supercritical conditions, phenols, gas chromatography.
